

## **ASPECTOS PRELIMINARES DE LA EVALUACION Y EFECTO DE ADITIVOS SURFACTANTES EN EL PROCESO DE ELECTROOBTENCION DE COBRE**

### **PRELIMINARY ASPECTS OF THE EVALUATION AND EFFECT OF SURFACTANT ADDITIVES IN THE PROCESS COPPER ELECTROWINING**

C. Vargas y P. Navarro

#### **RESUMEN**

El presente trabajo tiene como objetivo la evaluación y comparación entre sí, de aditivos tenso-activos en la inhibición y control de la neblina ácida, así como también en diferentes parámetros de control y operación del proceso de electroobtención de cobre, tales como tensión superficial del electrolito, efecto sobre la eficiencia de corriente, consumo energético y calidad catódica.

Los resultados obtenidos comprueban que el aditivo comercial Fluorad FC-1100 es un excelente surfactante, ya que en bajas dosis disminuye drásticamente la tensión superficial del electrolito (desde 75 dinas/cm hasta 55 dinas/cm) y en consecuencia logra disminuir las emisiones ácidas, sin perjudicar otros parámetros del proceso como la eficiencia de corriente, el consumo energético o la calidad catódica obteniendo depósitos lisos y de buena adherencia. Este no es el caso de Genapol PF-10 ya que, pese a disminuir drásticamente la tensión superficial y en consecuencia la generación de neblina, muestra un efecto perjudicial en la eficiencia de corriente debido a su baja calidad catódica, ya que se obtienen depósitos rugosos, rígidos y de mala adherencia por lo tanto no es un surfactante alternativo. Otro es el caso de Flotanol C-7, el comportamiento de este reactivo es óptimo ya que disminuye la tensión superficial en niveles cercanos al óptimo requerido, en consecuencia inhibe la generación de neblina ácida en la celda de electroobtención, sin afectar perjudicialmente otros parámetros del proceso como la eficiencia de corriente, el consumo energético o la calidad catódica obteniendo cátodos de excelente calidad, lisos y de buena adherencia.

Palabras claves: cobre, aditivos, surfactantes, electroobtención, neblina ácida.

## ABSTRACT

This study aims to evaluate and compare each other, surface-active additives on the inhibition and control of acid mist, as well as different control parameters and operation of the copper electrowinning process, such as surface tension electrolyte effect on current efficiency, energy consumption and cathode quality.

The results obtained confirm that the commercial additive Fluoride FC-1100 is an excellent surfactant, and that low doses drastically reduced the surface tension of electrolyte (from 75 dynes / cm to 55 dynes / cm) and therefore allows to reduce acid emissions without interfere with other process parameters such as current efficiency, energy consumption or cathodic quality deposits and obtaining good adhesion.

This is not the case of Genapol PF-10, drastically reduces the surface tension and hence the mist generation but shows a detrimental effect on the current efficiency due to low quality cathodic, because the deposits obtained are rugged, rigid and low adhesion; thus it's not an alternative surfactant.

Another is the case Flotanol C-7, the behavior of this reagent is optimal because it reduces the surface tension close to the optimum levels required, thus inhibits the generation of acid mist in electrowinning cell without adversely affecting other parameters process as current efficiency, energy consumption or cathodic quality, obtaining cathodes of high quality, smooth and with good adhesion.

**Keywords:** Copper, additives, surfactants, electrowinning, acid mist.

## I. INTRODUCCIÓN

La electroobtención de cobre es un proceso electroquímico mediante el cual se recupera cobre que se encuentra concentrado en una solución con el propósito de producir cátodos de alta pureza de cobre.

En este proceso la solución electrolítica que contiene el cobre en forma de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ), es llevada a celdas de electroobtención que tienen dispuestas en su interior ánodos y cátodos en orden. El ánodo es una placa de aleación base plomo que corresponde al polo positivo y el cátodo es una placa de acero inoxidable que corresponde al polo negativo. En estas celdas se aplica una corriente continua la que circula entre los ánodos y cátodos inmersos en el electrolito; ahí el cobre presente en la solución a la forma de  $\text{Cu}^{+2}$  es atraído por la carga negativa del cátodo y migra hacia él, depositándose en la superficie del cátodo permanente de acero inoxidable. La reacción global que ocurre en la celda es:



Durante este proceso de electroobtención de cobre, se producen cantidades significativas de vapores altamente tóxicos debido a la liberación de burbujas de gas desde los electrodos, oxígeno desde el ánodo e hidrógeno desde el cátodo.<sup>[1-3]</sup> Cuando estas burbujas de gas ricas en electrolito estallan generan un aerosol ácido conocido como *neblina ácida*.

Aún cuando la formación de burbujas de gas hidrógeno en el cátodo contribuye a la formación de neblina ácida, el mayor aporte lo representa el gas oxígeno que se produce en el ánodo, ya que es el más abundante, siendo este último el principal causante de la neblina ácida. Esta neblina en altas concentraciones tiene un efecto perjudicial tanto para la salud del operador como para el medio ambiente, por esta razón se encuentra regulada por la legislación medioambiental.

Para cumplir con la normativa vigente se hace necesario disminuir considerablemente la neblina ácida generada durante la electroobtención, donde actualmente se generan concentraciones de ácido en el ambiente superiores a valores del orden de 10 a 20  $\text{mg}/\text{m}^3$ , muy por encima de lo permitido por la regulación (1  $\text{mg}/\text{m}^3$ ), más aún si se estima que en el futuro la regulación medio ambiental será muy estricta, disminuyendo el límite de tolerancia biológica para ocho horas de exposición a la neblina ácida desde 1,0 ( $\text{mg} / \text{m}^3$ ) a solo 0,1 ( $\text{mg} / \text{m}^3$ ).

Para combatir los inconvenientes anteriormente descritos y dar cumplimiento a la normativa ambiental, algunas estrategias utilizadas en el control de neblina ácida son el uso combinado de barreras mecánicas, como PVC, polietileno, etc; ventilación forzada y la adición de aditivos surfactantes al electrolito.

En el último tiempo el método mayoritariamente utilizado en la inhibición de la neblina ácida es la adición de agentes tensoactivos al electrolito, los que disminuyen la tensión superficial de éste. Estos surfactantes al disminuir la tensión del electrolito, modifican el comportamiento de las burbujas, así como su fuerza de estallido, reduciendo las emisiones de neblina ácida. Sin embargo la mayoría de los surfactantes agregados no

son compatibles con el proceso de electroobtención debido a su pH extremo y a sus características químicas, las que pueden afectar la polaridad del electrolito y por ende la calidad del depósito, además de la eficiencia de corriente según sean las concentraciones del aditivo agregadas.<sup>[4-7]</sup>

Dentro del limitado número de surfactantes que se utilizan actualmente en electroobtención de cobre, el producto mas conocido hasta ahora es el FC-1100<sup>®</sup> un compuesto fluorado producido por 3M. Fluorad<sup>®</sup> FC-1100, es un tensoactivo fluoroquímico, cuya composición es 50% de tensoactivo acrilato, 48% de agua y 2% de residuos de perfluoroalquil sulfonatos. Este reactivo será la base de comparación de este estudio. Según estudios realizados por esta empresa, los productos tensoactivos utilizados en la electroobtención que logren disminuir la tensión superficial entre 60 ó 55 (dinas/cm.) serán suficientes para controlar la concentración de ácido sulfúrico atmosférico y mantener los niveles aceptables de neblina<sup>[8]</sup>. Este es el caso del FC-1100<sup>®</sup>, genera un mínimo de espuma disminuyendo efectivamente la generación del aerosol. Sin embargo este aditivo, a pesar de ser eficaz como inhibidor de la neblina ácida, es de un alto costo, además de estar fuertemente cuestionado por los organismos ambientales.<sup>[9]</sup>

En este trabajo se evalúan aditivos tensoactivos para verificar su efecto supresor de la neblina ácida y su efecto sobre parámetros típicos del proceso de electroobtención de cobre, y se comparan con un aditivo uso comercial.

## II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizaron pruebas de electroobtención de cobre a escala de laboratorio evaluando el poder supresor de neblina ácida de diferentes aditivos tensoactivos presentes en el electrolito. Se utilizó una celda de electrólisis rectangular de material acrílico de 1000 mL de capacidad.

Todas las pruebas de electroobtención fueron realizadas a densidad de corriente constante, trabajando a  $320 \text{ A/m}^2$ , siendo la duración de cada prueba de 6 hrs. El electrolito fue bombeado hacia la celda constantemente con un flujo de 0,75 (L/min.) con la finalidad de mantener la temperatura constante en  $45^\circ\text{C}$  por medio de la recirculación del electrolito hacia un intercambiador de calor, en este caso un calefactor con agitador magnético.

Para realizar la electroobtención de cobre se utilizaron tres electrodos: un cátodo de acero inoxidable y dos ánodos de plomo, estos se colocaron de manera alternada, es decir, el cátodo en el centro y los ánodos en el extremo de la celda separados entre sí por una distancia de 1,5 cm. El depósito de cobre se realizó por ambas caras del cátodo, con un área total expuesta de  $78 \text{ cm}^2$ . El montaje eléctrico consistió en conectar a través de cables los electrodos con una fuente de poder, de manera que el polo positivo fuera dirigido a los ánodos y el negativo hacia el cátodo. En la Figura 1 se muestra el montaje experimental utilizado para todas las pruebas de electroobtención de cobre.

Se utilizó un electrolito base sintético similar al de una operación industrial, cuyas características se muestran en la tabla I.

Se realizaron 16 pruebas de electroobtención de cobre, donde se mantuvieron las condiciones operacionales ya mencionadas, mientras que la variable principal fue la concentración de los aditivos tensoactivos. Las variables evaluadas fueron las siguientes:

- Tipo de aditivo: Fluorad® FC-1100, Flotanol C-7 y Genapol PF-10
- Concentración de aditivos: 0, 5, 10, 15 y 20 mg/L.

Durante las pruebas de electroobtención se determinó la masa de neblina ácida mediante su adsorción y peso en papel adsorbente. Una vez finalizada cada prueba se pesaron los cátodos obtenidos para determinar la eficiencia de corriente y se analizó la calidad física de estos.

Adicionalmente, se prepararon electrolitos base y se adicionaron diferentes concentraciones de aditivos surfactantes, a los cuales se les midió su tensión superficial.

#### **IV RESULTADOS Y DISCUSION**

Se presentan los resultados del estudio de estabilidad química realizado con hidroxioximas comerciales de tipo aldoxima. La estabilidad química de los extractantes fue evaluada a través de pérdida de carga en cobre de la fase orgánica y por cambios en las isotermas de extracción además de la cuantificación de la formación de aldehído.

##### **Efecto sobre la tensión superficial**

La figura 2 muestra el efecto de los aditivos Fluorad® FC-1100, Flotanol C-7 y Genapol PF-10 sobre la tensión superficial del electrolito como una función de la concentración del producto. Cuando no se adicionan aditivos surfactantes la tensión superficial es de 75 dinas/cm. Los tres aditivos muestran un comportamiento similar, disminuyendo la tensión superficial a medida que aumenta la concentración e reactivo. En base a datos reportados para algunos surfactantes comerciales, para obtener niveles aceptables de neblina ácida se debe disminuir la tensión superficial a valores cercanos a 55 dinas/cm.

En el caso del reactivo Fluorad® FC-1100, se aprecia que al ser aplicado en una concentración de 10 mg/L se logró disminuir la tensión superficial a valores de 56 dinas/cm, nivel óptimo para el control de la neblina. Al aumentar la concentración, disminuye la tensión superficial llegándose a un valor de 46 dinas/cm con 20 mg/L de este tensoactivo.

Con respecto al Flotanol C-7, este espumante tiene su mayor baja en la tensión superficial alcanzando las 55 dinas/cm con 5 mg/L de aditivo. Se debe mencionar que el comportamiento de este tensoactivo tiene directa relación con el grado de agitación del electrolito y las condiciones de flujo, ya que en flujos turbulentos este reactivo forma una espesa capa de espuma. En general el comportamiento de este tensoactivo es bueno ya que logra disminuir la tensión superficial hasta los valores deseados.

Al adicionar el aditivo Genapol PF-10 al electrolito, la tensión superficial disminuye considerablemente desde 75 dinas/cm para el electrolito sin aditivo, hasta 54 dinas/cm

con solo 5 mg/L de este aditivo. Cuando se adicionó Goma Guar al electrolito, el efecto sobre la tensión superficial fue similar, es decir, la Goma Guar no interfiere en la disminución de la tensión superficial.

### **Efecto sobre la generación de neblina ácida**

La figura 3 presenta el porcentaje de neblina ácida generada luego de las 6 horas de electroobtención, utilizando diferentes concentraciones de aditivos surfactantes. Se encontró que durante la prueba realizada sin aditivos, el valor generado fue de 136,13 g/m<sup>2</sup> de neblina ácida, correspondiendo este a un 100% de generación. Los porcentajes graficados están referidos a este valor.

La figura 3 muestra principalmente que todos los aditivos en estudio inhiben la generación de neblina ácida, disminuyendo esta generación a menos del 2% de la situación base sin aditivo.

### **Efecto sobre la eficiencia de corriente**

La eficiencia de corriente indica que tan lejos de la idealidad se encuentra el proceso realizado. Los factores que pueden incidir sobre este son: fugas de corriente, disolución química del cobre, reacciones parasitarias, cortocircuitos, etc. La figura 4 presenta la variación de eficiencia de corriente cuando se adicionaron los aditivos surfactantes.

En el caso del Fluorad<sup>®</sup> FC-1100 las eficiencias se mantienen alrededor de un 94%, lo cual está dentro de los rangos aceptables para un ensayo de electroobtención de cobre a escala de laboratorio.

El Flotanol C-7 muestra un buen comportamiento en lo que respecta a la eficiencia de corriente, ya que se mantiene en un rango entre 92 y 95%, sin presentar una disminución crítica en la eficiencia.

La eficiencia de corriente obtenida con el Genapol PF-10 se encuentra entre el 95,4 y el 84,05%, disminuyendo a medida que se adiciona el agente tensoactivo. En las condiciones de trabajo la eficiencia más baja se presenta al tener una mayor concentración del aditivo, mientras que la mayor eficiencia se obtiene en la ausencia de Genapol.

### **Calidad física de los depósitos catódicos**

Se considera un depósito de buenas características físicas al que cumpla con tener una superficie lisa de espesor constante, denso y libre de crecimientos preferenciales; siendo el crecimiento preferencial la de mayor importancia ya que afecta directamente la calidad del cátodo por oclusión o impurezas. En la figura 5 se observa la apariencia física de un cátodo de cobre obtenido sin la presencia de aditivos surfactantes.

Los resultados obtenidos en las diversas pruebas realizadas presentan distintas características, según fue el aditivo adicionado al electrolito. Al adicionar Fluorad FC-1100 se obtuvieron depósitos lisos, de espesor homogéneo y sin crecimientos preferenciales. Esto se aprecia en la figura 6.

En las pruebas realizadas con Flotanol C-7, figura 7, los resultados obtenidos son tan buenos como en el caso del Fluorad FC-1100. Utilizando Flotanol se obtuvieron cátodos muy lisos, de espesor homogéneo y sin crecimientos preferenciales.

En los depósitos catódicos obtenidos al adicionar Genapol PF-10 a la solución, figura 8, se observa el efecto nodulizante que este tiene sobre la superficie del cátodo, lo que implica que se obtiene un depósito de pésima calidad física. En general se aprecia que el tamaño de los nódulos aumenta a mayor concentración del surfactante.

## **V. CONCLUSIONES**

Las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos respecto a la tensión superficial, generación de neblina, eficiencia de corriente, consumo energético y calidad física de los cátodos son las siguientes:

El Fluorad FC-1100 es un excelente surfactante, ya que en bajas dosis disminuye drásticamente la tensión superficial del electrolito y en consecuencia logra disminuir las emisiones de neblina ácida, sin perjudicar la eficiencia de corriente y la calidad catódica, obteniendo depósitos lisos, flexibles y de buena adherencia.

Al adicionar Genapol PF-10, se disminuye la tensión superficial y se inhibe la generación de neblina ácida, pero la calidad catódica no es buena, con depósito rugoso, rígido y de mala adherencia. Por lo tanto no es una alternativa al Fluorad FC-1100.

El espumante Flotanol C-7 presenta un buen comportamiento, ya que disminuye la tensión superficial en niveles cercanos al óptimo requerido, en consecuencia inhibe la generación de neblina ácida en la celda de electroobtención de cobre, sin afectar perjudicialmente la eficiencia de corriente. La calidad catódica obtenida es excelente. En consecuencia el Flotanol C-7 es una potencial alternativa al Fluorad FC-1100 como tensoactivo utilizado en electroobtención de cobre, recomendándose la evaluación de compatibilidad con el proceso de extracción por solventes.

## **VI. AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad de Santiago de Chile (USACH) a través de la Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (DICYT), por el patrocinio otorgado a través del proyecto 05-0914VR.

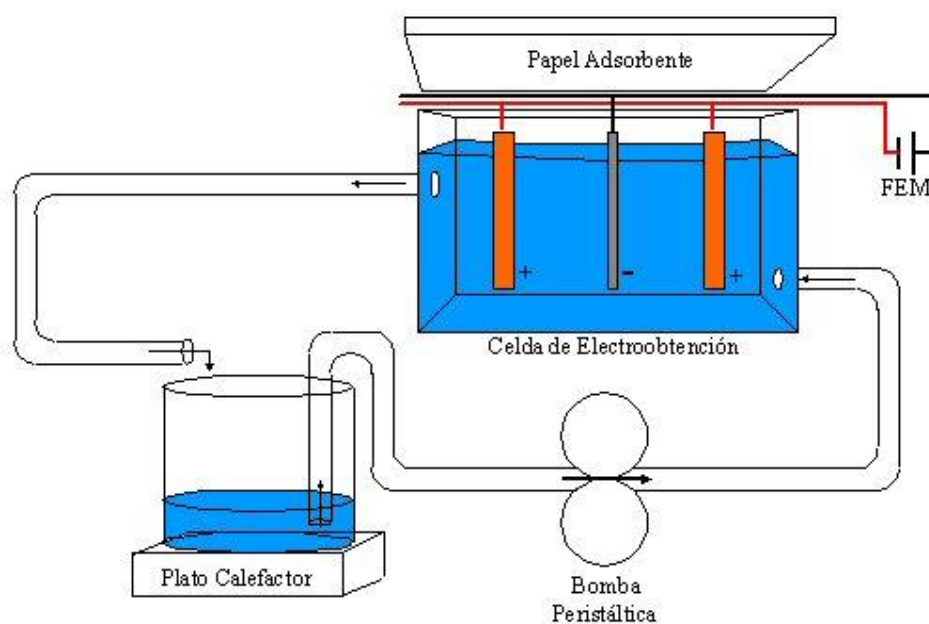


## VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

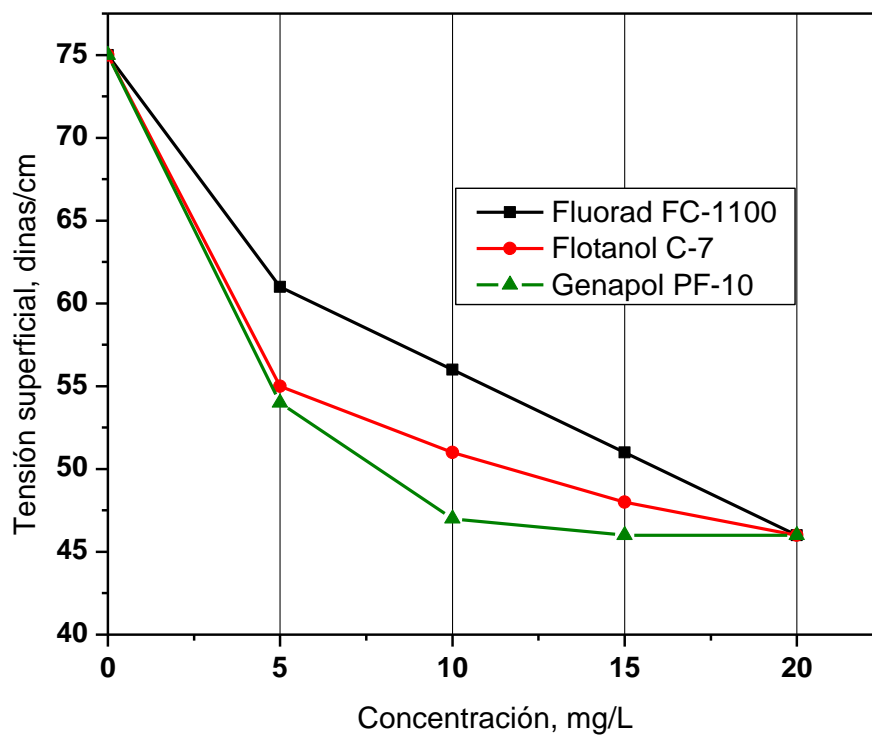
1. A. Papachristodoulou, F.R. Foulkes and J.W. Smith “Bubble characteristics and aerosol formation in electrowinning cells” Journal of Applied. Electrochemistry 15, 1985, pp. 581-590.
2. Liow, Jong-Leng, Frazer, Adrian, He, Yinghe, Eastwood, Kellie, and Phan C., “Acid mist formation in the electrowinning of copper”, Proceedings of the 35th Australasian Chemical Engineering Conference 2007 In: CHEMECA 2007: academia and industry - strengthening the profession, 23-26 September 2007, Melbourne, Victoria, Australia.
3. Hosny A., “Electrowinning of zinc from electrolytes containing anti-acid mist surfactant”, Hydrometallurgy 32, 1993, pp. 261-269.
4. Muresan L., Varvara S., Maurin G., Dorneanu S., “The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes”, Hydrometallurgy 54, 2000, pp. 161-169.
5. Alfantazi A., Dreisinger D., “Foaming behavior of surfactants for acid mist control in zinc electrolysis processes”, Hydrometallurgy 69, 2003, pp. 57-72.
6. Sigley J., Johnson P., Beaudoin S., “Use of nonionic surfactant to reduce sulfuric acid mist in the copper electrowinning process”, Hydrometallurgy 70, 2003, pp. 1-8.
7. Alfantazi A., Kalanchey R., Dreisinger D., “The use of organic additives to suppress acid mist in copper electrowinning”, Canadian Metallurgical Quarterly 43, 2004, pp. 449-460.
8. Herrera, M., “Evaluación de Aditivos Tensoactivos en el proceso de Electroobtención de Cobre”, Trabajo de Titulación, Universidad de Santiago de Chile, 2007.
9. Urbina, C., “Evaluación catódica de aditivos tensoactivos en el proceso de electroobtención de cobre”, Trabajo de Titulación, Universidad de Santiago de Chile, 2008.



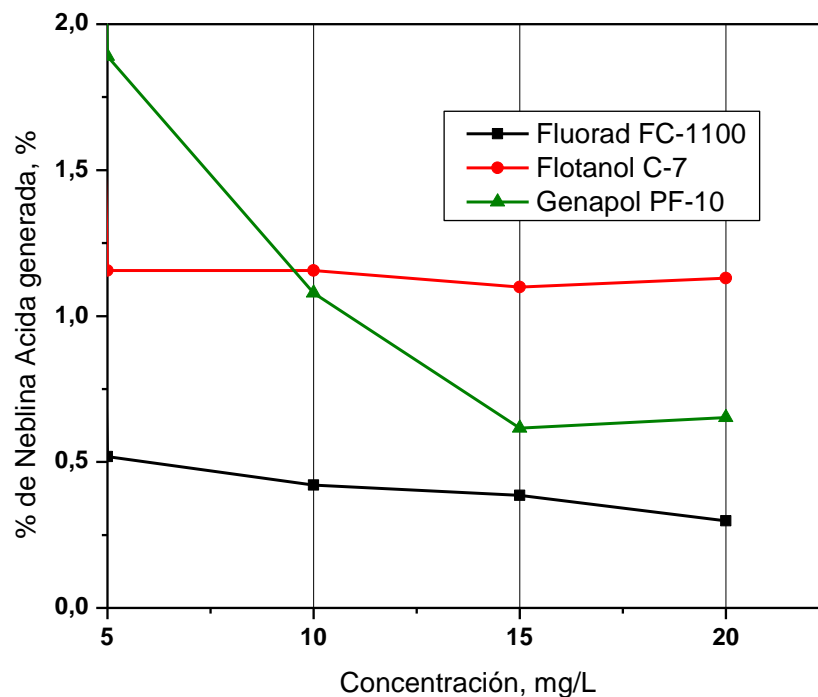
## Figuras



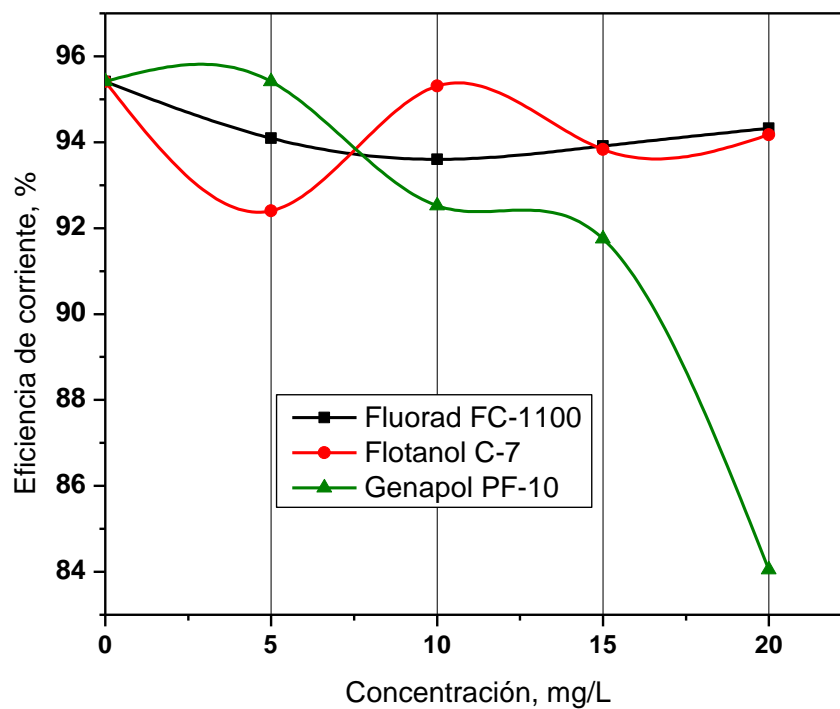
**Figura 1.** Montaje experimental pruebas de electroobtención de cobre.



**Figura 2.** Efecto de la concentración y tipo de surfactante en la tensión superficial.



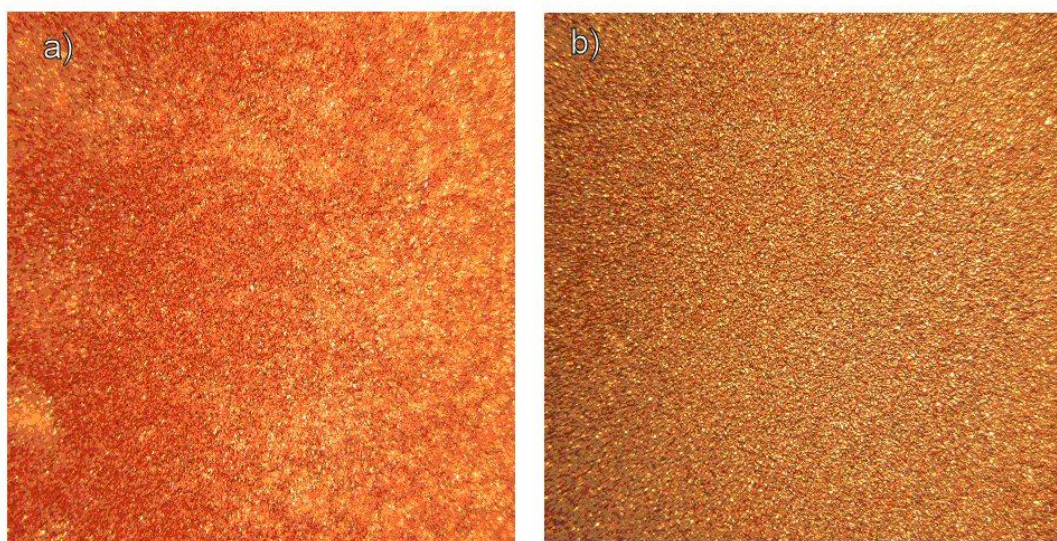
**Figura 3.** Neblina ácida generada en función del tipo y concentración de surfactante.



**Figura 4.** Efecto del tipo y concentración de aditivos sobre la Eficiencia de Corriente.

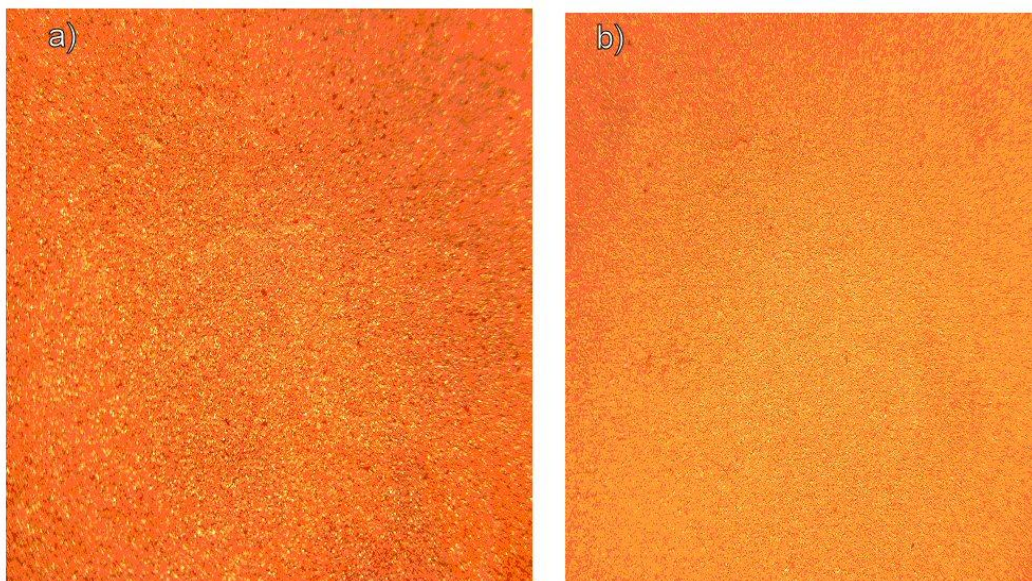


**Figura 5.** Morfología superficial del cátodo de cobre obtenido sin usar aditivos surfactantes.

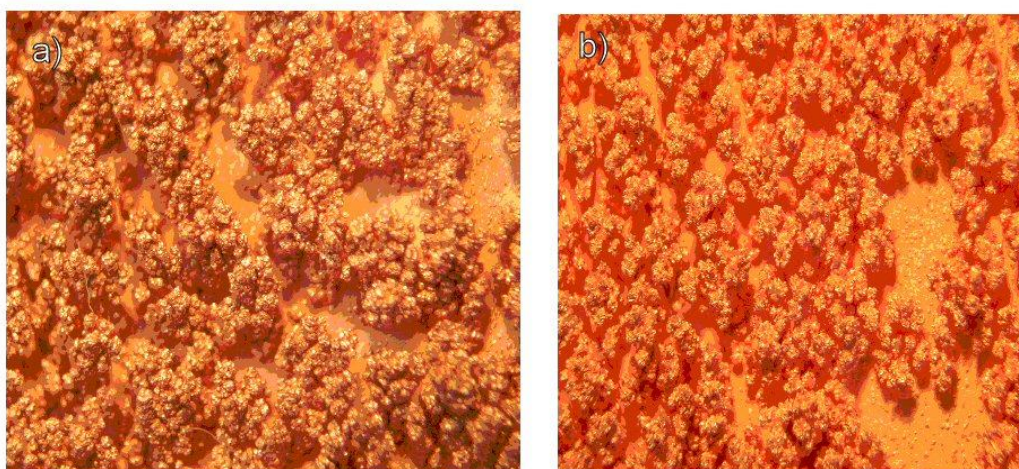


**Figura 6.** Morfología superficial del cátodo de cobre obtenido al utilizar Fluorad FC-1100 en dosis de a) 15 mg/L y b) 20 mg/L.





**Figura 7.** Morfología superficial del cátodo de cobre obtenido al utilizar Flotanol C-7 en dosis de a) 15 mg/L y b) 20 mg/L.



**Figura 8.** Morfología superficial del cátodo de cobre obtenido al utilizar Genapol PF-10 en dosis de a) 15 mg/L y b) 20 mg/L.

## Tablas

**Tabla I. Composición del electrolito base.**

Componente	Concentración
$\text{Cu}^{+2}$	40 g/L
$\text{H}_2\text{SO}_4$	160 g/L
$\text{Fe}^{+3}$	1,7 g/L
$\text{Co}^{+2}$	140 mg/L
$\text{Cl}^-$	20 mg/L